Ueber einige Derivate

des

para- und meta-Amidochinolins.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Aloys Terheggen

aus Viersen (Rheinland).

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Rostock.
Carl Hinstorffs Buchdruckerei.
1901.

Ref.: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Seiner Tante

Fräulein Helene Schumachers

zu Viersen

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549202_0047

Einleitung.

Zwei organische Nitrilbasen, das Pyridin und Chinolin, schliessen sich in dem Charakter ihrer Subsubstitutionsprodukte und der Art ihrer Substituierbarkeit eng an die aromatischen Kohlenwasserstoffe an. Durch die grosse Anzahl ihrer Derivate, sowie wegen ihrer nahen Beziehungen zu den Alkaloiden sind sie von besonderem Interesse geworden.

Das Chinolin nebst einigen Homologen wurde zuerst auf künstlichem Wege von Gerhardt[1] im Jahre 1848 durch Behandeln der Alkaloide Chinin, Cinchonin und Strychnin mit Kalihydrat erhalten.

Fertig gebildet kommen die Chinolinbasen im Steinkohlenteer vor, woraus Runge im Jahre 1834 eine ganze Reihe abschied.

W. Koenigs[2] erhielt Chinolin synthetisch durch Ueberleiten von Allylanilindämpfen über schwach glühendes Bleioxyd.

Historisch wichtig ist die Synthese des Chinolins von Baeyer[3]. Dieser Forscher erhitzte Hydrocarbostyril

[1]) Ann. 42, 310; 44, 279.
[2]) Ber. XII, 453; XIII, 911.
[3]) XII, 460, 1320.

mit Phosphorpentachlorid und erhielt durch Ersatz von Sauerstoff durch Chlor, Austritt zweier Wasserstoffatome als H Cl und substituierenden Eintritt eines Chloratoms: α-β-Dichlorchinolin, welches er durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Chinolin überführte.

Baeyer und Drewsen[1] erhielten bei der Reduktion von o-Nitrozimmtaldehyd statt des o-Amidozimmtaldehyds dessen Anhydrid, das Chinolin. In analoger Weise bildet sich aus o-Amidozimmtsäure durch Wasserabspaltung (Laktimbildung) Carbostryril oder α-Oxychinolin.

Durch Condensation von o-Amidobenzadehyd mit Acetaldehyd, unter dem Einfluss verdünnter Natronlauge, gelangt man nach Friedländer[2] zum Chinolin. Diese Reaktion lässt sich einerseits auf die homologen Aldehyde und Ketone, sowie auf Acetophenon, Acetessigester, Diketone etc. und anderseits auf Anthranilsäure ausdehnen, wodurch eine Reihe substituierter Chinoline erhalten wird.

Eine hervorragende Synthese der Homologen des Chinolins haben O. Doebner und W. v. Miller[3] aufgefunden, eine Synthese, welche sich eng an die nachher besprochene Skraup'sche Synthese anschliesst: Durch Erhitzen von Anilin und Aldehyd (Paraldehyd) mit conzentrierter Salzsäure entsteht α-Methylchinolin (Chinaldin). Als Zwischenprodukt tritt hierbei das aus Aldehyd und Anilin zuerst entstehende Aethylidenanilin auf, welches

[1]) Ber. XVI, 2207.

[2]) Ber. XV, 2574; XVI, 1833; XXV, 1752.

[3]) Ber. XIV, 2812; XV, 3075; XVII, 1698; XXIV, 1720; XXV, 2072.

sich dann mit einem weiteren Molekül Aldehyd unter Wasseraustritt zu Chinaldin vereinigt.

Auch hier sind statt des Anilins die verschiedensten anderen primären, aromatischen Amine verwendbar. Ferner können statt Paraldehyd andere Aldehyde in Reaktion gebracht werden (W. v. Miller und seine Schüler)[1], auch Ketone reagieren. So erhielten C. Engler und P. Riehm[2] aus Aceton und Anilin als Hauptprodukt unter Austritt von Methan und Wasser α-γ-Dimethylchinolin.

Anilin und Acetessigester verbinden sich je nach der Temperatur, bei der die Reaktion vorgenommen wird, zu verschiedenen Chinolinderivaten.

Erhitzt man nach Knorr[3] die genannten Substanzen auf 120—150° C, so vereinigen sie sich zu Acetessigsäureanilid, aus dem durch kalte, concentrierte Schwefelsäure unter Wasserabspaltung γ-Methyl-α-oxychinolin (Methylcarbostyril = α-Oxy-γ-lepidin) entsteht.

Die Vereinigung von Anilin und Acetessigester erfolgt nach Conrad und Limpach[4] unter 100° C in der Art, dass β-Phenylamidocrotonsäureester entsteht, der durch kurzes Erhitzen auf 240° C γ-Oxychinaldin liefert. Analog dem Acetessigester condensieren sich mit dem Anilin auch β-Diketone oder β-Ketonaldehyde, ferner Gemische von Ketonen und Aldehyden.

---

[1]) Ber. XVIII, 3361.

[2]) Ber. XVIII, 2245, 3296.

[3]) Ann. 236, 75.

[4]) Ber. XX, 944.

C. Beyer[1] erhielt aus Anilin und Benzoylaceton durch Erhitzen mit conzentrierter Schwefelsäure γ-Phenylchinaldin.

Als eine der schönsten Synthesen zur Darstellung von Chinolin und Derivaten wird jetzt fast ausschliesslich die Methode von Skraup[2] angewandt. Diese ist, wie schon oben angeführt, viel früher als eine Reihe vorher angegebener Synthesen entdeckt worden. Wegen der nachfolgender Arbeit zu Grunde liegenden Erfahrungen wurde jedoch diese Methode jetzt erst besprochen.

Den Anstoss hierzu gab die von Prudhomme im Jahre 1877 gemachte Entdeckung, dass β-Nitroalizarin beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure einen blauen Farbstoff, das Alizarinblau, gab. Durch die Untersuchungen von Graebe[3] wurde dieser Farbstoff als ein Derivat des Anthrachinolins erkannt.

Die Skraup'sche Synthese beruht darauf, dass eine aromatische Amidoverbindung mit Glycerin, einer aromatischen Nitroverbindung und Schwefelsäure erhitzt wird. Es ist hierbei nicht notwendig, die der jeweiligen Amidoverbindung entsprechende Nitroverbindung zu nehmen; es genügt die Anwendung von Nitrobenzol, welches als Oxydationsmittel wirkt. Die Reaktion kommt wahrscheinlich dadurch zustande, dass sich zunächst unter dem Einfluss der Schwefelsäure aus Glycerin Acroleïn bildet, das sich mit der Amidoverbindung condensiert. Indem nun dies Con-

[1]) Ber. XX, 1767.
[2]) Ber. XIV, 1002.
[3]) Ber. XII, 1416; Ann. 201, 344.

densationsprodukt durch die oxydierende Wirkung des Nitrobenzols zwei Atome Wasserstoff verliert, bildet sich Chinolin resp. Derivate desselben. Anilin liefert auf diese Weise mit guter Ausbeute glatt Chinolin. Bei den Substituenten des Anilins, sowie bei den hochmolekularen Amidoverbindungen wird die Ausbeute jedoch durch das Auftreten grosser Harzmengen bedeutend vermindert, und zwar zeigt sich dies besonders bei den durch NO_2 substituierten Verbindungen. So machte schon La Coste[1] die Erfahrung, dass man bei der Darstellung von o- und p-Nitrochinolin nicht mehr als 25 g Nitranilin in Reaktion bringen darf, da sonst die an und für sich schon geringe Ausbeute noch schlechter würde. Bei Anwendung von m-Nitranilin erhielt er kein m-Nitrochinolin, sondern Phenanthrolin neben einer geringen Menge von Oxyphenanthrolin.

Zum m-Nitrochinolin gelangten Claus und Stiebel[2] durch Anwendung von Pikrinsäure an Stelle des Nitrobenzols als Oxydationsmittel. Die Ausbeute war jedoch eine äusserst schlechte, zudem durften auch hier nicht mehr als 30 g m-Nitranilin in Reaktion gebracht werden, wenn man sich nicht der Gefahr aussetzen wollte, dass die ganze Masse verharzte.

L. Chr. Knüppel[3] hat nun gezeigt, dass durch Anwendung von Arsensäure als Oxydationsmittel in manchen Fällen bei den Substituenten des Anilins die Bildung von Chinolinderivaten wesentlich erleichtert wird. Einerseits tritt bei dem Arsensäureverfahren eine viel geringere Harzbildung ein, und anderseits kann in-

[1]) Ber. XVI, 669.
[2]) Ber. XX, 3695; J. pr. Ch. [2] 48, 170.
[3]) Ber. XXIX, 704.

folgedessen eine grössere Menge Ausgangsmaterial in Reaktion gebracht werden. Knüppel hat nach dieser Methode eine ganze Reihe solcher substituierter Chinoline dargestellt, wobei er besonders die Nitrochinoline einer näheren Untersuchung unterwarf.

Das Paranitrochinolin bildet sich am leichtesten und in bester Ausbeute. Es tritt nur eine sehr geringe Harzbildung auf. Bei der Orthoverbindung verläuft die Reaktion nicht ganz so glatt, es entsteht hier schon eine etwas grössere Harzmenge. Die Ausbeute ist jedoch immerhin noch als eine sehr gute zu betrachten. Ganz anders verhält sich die Metaverbindung. Wie schon vorher angegeben, erhält man dieselbe nicht bei Anwendung von Nitrobenzol als Oxydationsmittel, bei Gebrauch von Pikrinsäure nur in schlechter Ausbeute. Nach dem Arsensäureverfahren wird die Ausbeute zwar vergrössert, jedoch erfolgt auch hier eine starke Harzbildung. Sowohl bei Anwendung von Pikrinsäure als auch von Arsensäure bildet sich neben dem Metanitrochinolin immer mindestens die gleiche Menge Phenanthrolin. Knüppel erklärt die Bildung des letzteren dadurch, dass der Ringschluss beim Metanitranilin nach zwei Seiten stattfinden kann, je nachdem sich der neue Ring mit dem zur Nitrogruppe in Ortho- oder Parastellung befindlichen Kohlenstoffatom verbindet. Es müsste sich also Ana- und Metanitrochinolin bilden. Das primär gebildete Ananitrochinolin geht jedoch leicht unter Zersetzung der NO_2-Gruppe in Phenanthrolin über. Der hierbei freiwerdende Sauerstoff offenbart sich durch die grossen Harzmengen, die sich bei dieser Umsetzung bilden. Diese zweite Ringbildung erklärt sich

dadurch, dass das zum tertiär gebundenen Stickstoffatom im Ananitrochinolin in Parastellung befindliche Kohlenstoffatom sich für den Ringschluss besonders bevorzugt erweist. Besetzt man dieses Kohlenstoffatom z. B. mit einer Methylgruppe, so findet keine zweite Ringbildung statt. Dies wurde durch Umsetzung von m-Nitro-p-toluidin bewiesen, wobei Ana- und Metanitrotoluchinolin, jedoch kein Phenanthrolin erhalten wurde. Es scheint demnach bei der Bildung der Nitrochinoline die räumliche Entfernung der Nitrogruppe innerhalb des Moleküls gegenüber dem zu eliminierden Wasserstoff von Einfluss darauf zu sein, ob der Sauerstoff der NO_2-Gruppe mehr oder weniger an der Reaktion teilnimmt. Ist dies der Fall, so tritt immer starke Harzbildung ein.

Die nachfolgende Untersuchung soll einen Beitrag zur weiteren Kenntnis des Para- und Metaamidochinolins darstellen.

Paraamidochinolin lässt sich nach den Angaben von Knüppel[1] leicht durch Reduktion von Paranitrochinolin in alkoholischer Lösung mit Eisenpulver und Chlorcalcium unter Zusatz geringer Mengen Tierkohle erhalten. — Metaamidochinolin ist zuerst von Claus und Massau[2] durch Reduktion von Metanitrochinolin in alkoholischer Lösung mittels Zinn und Salzsäure gewonnen worden.

[1]) Inaug.-Diss. Rostock, 1898.
[2]) J. pr. Ch. [2] 48 173.

Experimenteller Teil.

I. Derivate des Para-Amidochinolins.

p-Di hinolylthioharnstoff.

$$CS\begin{matrix}NH\,.\,C_9\,H_6\,N\\NH\,C_9\,H_6\,N\end{matrix}$$

Man erhitzt 10 g p-Amidochinolin mit 20 ccm Schwefelkohlenstoff, 5 ccm absolutem Alkohol und einer geringen Menge Schwefel — etwa 0,5 g — vier bis fünf Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Unter Entbindung von Schwefelwasserstoff scheidet sich der p-Dichinolylthioharnstoff als krystallinisches, gelbliches Pulver ab. Dieses wurde abfiltriert, zuerst mit Schwefelkohlenstoff, dann mit absolutem Alkohol und Wasser, welches eine sehr geringe Menge Natriumkarbonat enthielt, gewaschen. Die Verbindung ist sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Ligroïn und Wasser. Umkrystallisieren lässt sie sich am leichtesten aus pyridinhaltigem Alkohol, woraus der Harnstoff auf Zusatz von Aether in weissen Kryställchen ausfällt, die bei 199—200°C schmelzen.

Analysen:

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2956 g Substanz gaben 0,7498 g CO_2 und 0,1164 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,09 %	69,17 %
H = 4,24 %	4,37 %.

Stickstoffbestimmung:

0,1308 g Substanz gaben bei 12° C und 755 mm Barometerstand 18,6 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 16,96 %	16,76 %

Schwefelbestimmung:

0,1994 g Substanz gaben 0,1438 $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 9,69 %	9,85 %.

Im Gegensatz zum Diphenylthioharnstoff vermag der p-Dichinolylthioharnstoff Salze zu bilden und zwar zeigte sich, dass die basischen Eigenschaften durch die Chinolinreste bedingt sind. Es wurden das salzsaure Salz und das Jodmethylat dargestellt. Bei beiden Versuchen lagerten sich je zwei Moleküle an ein Molekül Dichinolylthioharnstoff. Ein weiterer Versuch, aus dem salzsauren Salz durch Zusatz von Platinchloridlösung ein Doppelsalz herzustellen, führte zu keinem befriedigenden Resultate, da der anfangs gelbe Niederschlag nach kurzer Zeit sich infolge Bildung von Schwefelplatin schmutzigbraun färbte. Einige Platin-

bestimmungen lieferten ganz verschiedene Werte, wovon keine nur annähernd auf das Platindoppelsalz stimmte.

Fernerhin lag der Gedanke nahe, von dem Dichinolylthioharnstoff analog dem Diphenylthioharnstoff zu einem Senföl zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurden verschiedene Versuche mittelst rauchender Salzsäure, Essigsäure und Phosphorsäure angestellt. Es trat jedoch jedesmal Zersetzung ein unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff und Rückbildung von p-Amidochinolin.

Salzsaurer p-Dichinolylthioharnstoff.

$$CS\begin{matrix}<\\\end{matrix}\begin{matrix}NH.C_9H_6N.HCl\\NH.C_9H_6N.HCl\end{matrix}$$

Der p-Dichinolylthioharnstoff wurde im Porzellanmörser mit überschüssiger concentrierter Salzsäure in der Kälte verrieben, das gebildete salzsaure Salz, welches in concentrierter Salzsäure fast unlöslich ist, abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert. Es stellt zarte, weissgelbliche Nädelchen dar, die bei 254° C schmelzen. Dieselben sind leicht löslich in heissem Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Analysen:

Chlorbestimmung:

0,1054 g Substanz gaben 0,0748 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 17,61%	17,56%

Schwefelbestimmung:

0,1950 g Substanz gaben 0,1118 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 7,94%	7,83%

Jodmethylat des p.Dichinolylthioharnstoffes.

$$CS\begin{matrix}<\\ \end{matrix}\begin{matrix}NH.C_9H_6N.JCH_3\\ NH.C_9H_6N.JCH_3\end{matrix}$$

Diese Verbindung wurde auf verschiedene Weise darzustellen versucht und zwar zuerst durch Erhitzen des p-Dichinolylthioharnstoffes mit Jodmethyl und Methylalkohol auf dem Wasserbade, dann im Druckrohr auf 100 °, 120 ° und 150 ° C. Jedes Mal trat jedoch Verharzung ein, indem sich ausserdem ein sehr starker Geruch nach Methylmercaptan bemerklich machte. Nach vielen Versuchen wurde das Jodmethylat endlich erhalten, indem man den p-Dichinolylthioharnstoff mit Methylalkohol und überschüssigem Jodmethyl in einer Glasflasche mit eingeriebenem Stöpsel circa 3—4 Wochen unter zeitweiligem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen liess. Es lagerten sich hierbei zwei Moleküle Jodmethyl glatt an den Thioharnstoff an, während nur ein sehr schwacher Geruch nach Methylmercaptan auftrat. Die Verbindung wurde alsdann abfiltriert, mit Methylalkohol gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Sie stellt dunkelgelbe Kryställchen dar, die in Alkohol sehr schwer, in heissem Wasser leicht löslich sind und bei 225 ° C unter Zersetzung schmelzen.

Analyse:

Jodbestimmung:

0,1820 g Substanz gaben 0,1394 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 41,36 %	41,38 %

p-Chinolylphenylthioharnstoff.

$$CS\begin{cases}NH.C_9H_6N\\NH.C_6H_5\end{cases}$$

Mit Phenylsenföl verbindet sich p-Amidochinolin sehr leicht zu einem gemischten Thioharnstoff. Zu diesem Zwecke wurden gleiche Moleküle beider Componenten auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die Masse fest wurde. Um etwa Spuren von überschüssigem Phenylsenföl zu entfernen, wurde das Reaktionsprodukt mit Aether ausgezogen. Zum Zwecke des Umkrystallisierens löst man die Verbindung in Alkohol, setzt Aether bis zur beginnenden Trübung hinzu und stellt das wohlverschlossene Gefäss alsdann einige Tage bei Seite. Der p-Chinolylphenylthioharnstoff krystallisiert hierbei in weisslichen Nädelchen aus, die bei 186 ° C schmelzen. Er ist sehr leicht lösslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Aether und Wasser. Bei längerem Kochen mit Wasser wird er in Phenylsenföl und p-Amidochinolin gespalten.

Analysen:

Stickstoffbestimmung:

0,1090 g Substanz gaben bei 15° C und 745 mm Barometerstand 14,4 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 15,05 %	15,16 %

Schwefelbestimmung:

0,2071 g Substanz gaben 0,1775 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 11,46 %	11,71 %

p-Dichinolylharnstoff.

$$CO\begin{<}NH\,.\,C_9H_6N\\NH\,.\,C_9H_6N\end{>}$$

Zwei Moleküle sorgfältig getrocknetes p-Amidochinolin wurden in wasserfreiem Aether gelöst und langsam unter Umschütteln mit einem Molekül Phosgen versetzt (angewandt wurde letzteres in 20% Lösung in Toluol). Es schied sich die salzsaure Verbindung ab neben einer geringen Menge von salzsaurem p-Amidochinolin. Der Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und alsdann in wässriger Lösung mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt. Der p-Dichinolylharnstoff schied sich hierdurch als weissliches Pulver ab, während vorhandenes p-Amidochinolin in der ammoniakalischen Flüssigkeit gelöst blieb. Ersterer wurde abfiltriert, auf Thon getrocknet und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Er bildet feine, weisse Nädelchen, die mit einem Molekül Wasser krystallisieren. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Wasser. Ueber Schwefelsäure verliert die Verbindung teilweise, durch Trocknen bei 105° C alles Wasser; die wasserfreie Verbindung schmilzt alsdann bei 273 bis 274° C.

Analysen:

Stickstoffbestimmung:

0,1286 g Substanz gaben bei 17° C und 760 mm Barometerstand 19,6 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N — 17,83%	17,69%

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1426 g Substanz gaben 0,3801 g CO_2 und 0,0589 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 72,61 %	72,69 %
H = 4,45 „	4,58 „

Wasserbestimmung:

0,7326 g über Chlorcalcium getrocknete Substanz verloren beim Trocknen auf 105° C 0,0416 g an Gewicht = 5,67 % Wasser.

Berechnet für

$$CO<\begin{matrix}NH.C_9H_6N\\NH.C_9H_6N\end{matrix}+H_2O$$

Gefunden:

$H_2O = 5{,}42\,\%$ 5,67 %

Der p-Dichinolylharnstoff liefert sehr gut krystallisierende Salze, deren einige unten beschrieben sind. Fernerhin wurde versucht, die Acetylverbindung dieses Harnstoffes darzustellen. Es wurde sowohl Acetylchlorid wie Essigsäureanhydrid hierzu verwandt, doch führten alle Versuche immer zu dem schon früher von Knüppel[1] erhaltenen p-Acetamidochinolin, das am Schmelzpunkte 138° C und durch eine Stickstoffbestimmung erkannt wurde.

Salzsaurer p-Dichinolylharnstoff.

$$CO<\begin{matrix}NH.C_9H_6N.HCl\\NH.C_9H_6N.HCl\end{matrix}$$

Versetzt man den reinen p-Dichinolylharnstoff in alkoholischer Lösung mit der molekularen Menge

[1]) Inaug.-Diss., Rostock 1899.

concentrierter Salzsäure, so scheidet sich das salzsaure Salz nach kurzer Zeit in gelblichen, feinen Nädelchen ab. Diese wurden abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und über Natronkalk getrocknet. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich, äusserst schwer dagegen in Alkohol. Das salzsaure Salz krystallisiert ebenfalls mit einem Molekül Wasser, das durch Trocknen bei 105 ° C entfernt werden konnte. Oberhalb 350 ° C zeigte das Salz noch keine Neigung zu schmelzen.

Analysen:

Chlorbestimmungen:

a) Der wasserhaltigen Verbindung: 0,2101 g Substanz gaben 0,1490 g AgCl.

Berechnet für	Gefunden:
$CO<^{NH.C_9H_6N.HCl}_{NH.C_9H_6N.HCl} + H_2O$	
$Cl = 17{,}53\,\%$	$17{,}54\,\%$

b) Der bei 105 °C getrockneten Verbindung: 0,1634 g Substanz gaben 0,1215 g AgCl.

Berechnet für	Gefunden:
$CO<^{NH.C_9H_6N.HCl}_{NH.C_9H_6N.HCl}$	
$Cl = 18{,}34\,\%$	$18{,}39\,\%$

Wasserbestimmung:

0,5224 g Substanz verloren beim Trocknen auf 105 ° C 0,0216 g an Gewicht = 4,13 % Wasser.

Berechnet für	Gefunden:
$CO<^{NH.C_9H_6N.HCl}_{NH.C_9H_6N.HCl} + H_2O$	
$H_2O = 4{,}44\,\%$	$4{,}13\,\%$

Platindoppelsalz des salzsauren p-Dichinolylharnstoffes.

$$CO\begin{cases}NH.C_9H_6N.HCl\\NH.C_9H_6N.HCl\end{cases}PtCl_4.$$

Die wässerige, schwach mit Salzsäure angesäuerte Lösung des salzsauren p-Dichinolylharnstoffes wurde mit Platinchloridlösung im Ueberschuss versetzt und gelinde erwärmt. Das Doppelsalz schied sich als gelbes, fein krystallinisches Pulver ab, das zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen wurde. In allen bekannten Lösungsmitteln erwies es sich als unlöslich.

Analyse:

Platinbestimmung:

0,4331 g Substanz gaben beim Glühen 0,1165 g metallisches Platin.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 26,93 %	26,89 %

Schwefelsaurer p-Dichinolylharnstoff.

$$CO\begin{cases}NH.C_9H_6N\\NH.C_9H_6N\end{cases}H_2SO_4.$$

Gleiche Moleküle Schwefelsäure und p-Dichinolylharnstoff wurden in alkoholischer Lösung zusammengebracht, worauf das schwefelsaure Salz in äusserst zarten, gelben Nadeln auskrystallisierte. Es ist sowohl in Wasser wie in Alkohol sehr schwer löslich.

Analyse:

Schwefelbestimmung:

0,2422 g Substanz gaben 0,1434 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 7,76 %	8,09 %

Mono-Jodmethylat des p-Dichinolylharnstoffes.

$$CO\begin{cases} NH.C_9H_6N \\ NH.C_9H_6N.JCH_3 \end{cases}$$

Erhitzt man gleiche Moleküle p-Dichinolylharnstoff und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung gelinde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein gelbes, krystallinisches Pulver ab, das abfiltriert und aus heissem Wasser umkrystallisiert wurde. Die Verbindung ist in Alkohol und kaltem Wasser sehr schwer löslich, in heissem Wasser dagegen sehr leicht. Eine Jodbestimmung gab auf obige Formel stimmende Resultate.

Analyse:

Jodbestimmung:

0,1410 g Substanz gaben 0,0725 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
$J = 27{,}85\,\%$	$27{,}78\,\%$

Di-Jodmethylat des p-Dichinolylharnstoffes.

$$CO\begin{cases} NH.C_9H_6N.JCH_3 \\ NH.C_9H_6N.JCH_3 \end{cases}$$

Wird ein Molekül p-Dichinolylharnstoff in methylalkoholischer Lösung mit etwas mehr als zwei Molekülen Jodmethyl im Druckrohr während einiger Stunden auf 150 °C erhitzt, so lagern sich beide Moleküle Jodmethyl an den Harnstoff. Nach dem Erkalten scheidet sich dieses Jodmethylat aus der methylalkoholischen Lösung in roten Nadeln aus und kann aus Wasser umkrystallisiert werden. Es ist erheblich leichter löslich

in Wasser als das Mono-Jodmethylat, in Alkohol ist es schwer löslich und unlöslich in Aether.

Analyse:

Jodbestimmung:

0,1802 g Substanz gaben 0,1412 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 42,47 %	42,34 %

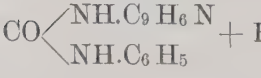
p-Chinolylphenylharnstoff.

Diese Verbindung bildet sich beim gelinden Erwärmen gleicher Moleküle p-Amidochinolin und Phenylisocyanat in wasserfreiem Benzol. Beim Erkalten scheidet sich dieselbe krystallinisch ab und wird am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Sie stellt zarte, feine, weisse Nädelchen oder Schüppchen dar, die in Alkohol leicht, in Benzol und Aether schwer löslich, in Wasser unlöslich sind. Der p-Chinolylphenylharnstoff krystallisiert ebenso wie der p-Dichonolylharnstoff mit einem Molekül Wasser. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 184—185 ° C.

Analysen:

Stickstoffbestimmung:

0,2344 g Substanz gaben bei 20 ° C und 758 mm Barometerstand 30,5 ccm Stickstoff.

Berechnet für 	Gefunden:
N = 14,94 %	14,84 %

Wasserbestimmung:

0,4682 g Substanz verloren beim Trocknen auf 105° C 0,0306 g an Gewicht = 6,53 % H_2O.

Berechnet für

$$CO\begin{cases}NH.C_9H_6N\\NH.C_6H_5\end{cases} + H_2O$$

H_2O = 6,40 %

Gefunden:

6,53 %

Der p-Chinonylphenylharnstoff bildet ebenfalls gut krystallisierende Salze, die entsprechend dem einen Chinolinrest nur ein Aquivalent Säure enthalten. Diese Salze wurden analog denen des p-Dichinolylharnstoffes dargestellt.

Der salzsaure p-Chinolylphenylharnstoff.

$$CO\begin{cases}NH.C_9H_6N.HCl\\NH.C_6H_5\end{cases}$$

bildet hellgelbgrünliche Nädelchen, die leicht löslich in heissem Wasser sind.

Analyse:

Chlorbestimmung:

0,1726 g Substanz gaben 0,0838 g AgCl.

Berechnet: Cl = 11,85 %

Gefunden: 12,01 %

Platindoppelsalz
des salzsauren p-Chinolylphenylharnstoffes.

$$\left[CO\begin{cases}NH.C_9H_6N.HCl\\NH.C_6H_5\end{cases}\right]_2 PtCl_4$$

Gelbes fein krystallinisches Pulver.

Analyse:

Platinbestimmung:

0,4322 g Substanz gaben nach dem Glühen 0,0900 g metallisches Platin.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 20,83 %	20,82 %

Schwefelsaurer p-Chinolylphenylharnstoff.

$$\left[CO\begin{matrix} NH.C_9H_6N \\ NH.C_6H_5 \end{matrix} \right]_2 H_2SO_4$$

Gelbgrüne, flockige Nädelchen.

Analyse:

Schwefelbestimmung:

0,2540 g Substanz gaben 0,0954 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 5,12 %	5,13 %

Jodmethylat des p-Chinolylphenylharnstoffes.

$$CO\begin{matrix} NH.C_9H_6N.JCH_3 \\ NH.C_6H_5 \end{matrix}$$

Dieses Additionsprodukt wurde analog dem Mono-Jodmethylat des p-Dichinolylharnstoffes dargestellt. Es bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver, das aus heissem Alkohol umkrystallisiert wurde. In kaltem Alkohol und Wasser ist die Verbindung fast unlöslich.

Analyse:

Jodbestimmung:

0,2232 g Substanz gaben 0,1300 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 31,35 %	31,47 %

p-Tolyldiazoamidochinolin.

$C_6H_4.CH_3N = N—NH.C_9H_6N.$

Zu einer concentrierten Lösung von p-Diazotoluolchlorid wurde unter guter Kühlung die berechnete Menge p-Amidochinolin, in viel Alkohol gelöst, zugesetzt. Nach einiger Zeit schied sich das salzsaure Salz in rötlich gelben Nadeln ab, die aus heissem Alkohol umkrystallisiert wurden. Dieselben sind ebenfalls löslich in Wasser. Die wässerige Lösung ist jedoch sehr wenig beständig, da sich sehr bald ein Teil des salzsauren p-Tolyldiazoamidochinolins als freie Base abscheidet.

Analyse:

Chlorbestimmung:

0,1790 g Substanz gaben 0,0876 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_4CH_3N = N—NH.C_9H_6N.HCl$:	Gefunden:
$Cl = 11,89\,\%$	$12,10\,\%$

Versetzt man die alkoholische Lösung der salzsauren Verbindung mit Natriumacetat und viel Wasser, so scheidet sich die freie Base vollständig ab. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man sie in glänzenden, dunkelroten Nädelchen. Dieselben schmelzsn bei 214° C und sind unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol und Benzol.

Analyse:

Stickstoffbestimmung:

0,1738 g Substanz gaben bei 20° C und 749 mm Barometerstand 33 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
$N = 21,37\,\%$	$21,40\,\%$

Jodmethylat des p-Tolyldiazoamidochinolins.

$C_6H_4.CH_3N=N-NHC_9H_6N.JCH_3$

Die freie Base wurde mit überschüssigem Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung etwa eine Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gelinde erhitzt, worauf sich das Jodmethylat als feinkrystallinische Masse abschied. Diese wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert und bildet zarte, gelbrote Nädelchen, welche in kaltem Wasser und Alkohol sehr schwer löslich sind.

Analyse:

Jodbestimmung:

0,1640 g Substanz gaben 0,0950 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 31,43 %	31,28 %

II. Meta-Amidochinolin-Derivate.

Meta-Amidochinolin.

Das m-Amidochinolin wurde zuerst von Ad. Claus und C. Massau[1] aus m-Nitrochinolin durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalten. Letzteres hatten schon früher Ad. Claus und Stiebel[2] nach der Methode von Skraup aus m-Nitranilin mittels Pikrinsäure als Oxydationsmittel dargestellt, wobei sie bis zu 8—10 % Ausbeute erhalten hatten.

L. Chr. Knüppel[3] stellte es nach Skraup's Methode aus m-Nitranilin mit Arsensäure als Oxydationsmittel dar,

---

[1]) J. pr. Ch. [2] 48 (174).
[2]) Ber. XX, 3096.
[3]) Inaug.-Diss., Rostock 1899.

giebt jedoch keine Ausbeute an. Nach letzterem Verfahren wurde das m-Nitrochinolin hergestellt. Mehrere Versuche lieferten jedoch eine relativ schlechte Ausbeute, indem ein grosser Teil des angewandten m-Nitranilins nicht angegriffen wurde. Durch eine kleine Abänderung des Verfahrens gelang es, eine Ausbeute bis zu 20% zu erlangen. Es wurden zu diesem Zwecke 60 g Arsensäure, 120 g concentrierte Schwefelsäure, 120 g Glycerin und 56 g m-Nitranilin am Rückflusskühler langsam bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt und dann die Masse in gelindem Sieden erhalten. Nach circa zwei Stunden wurden 10 g Arsensäure und 20 g Glycerin hinzugegeben und nach Verlauf von weiteren $1^1/_2$ Stunden nochmals dieselben Mengen. Die ganze Masse wurde alsdann noch eine Stunde gelinde zum Sieden erhitzt, hierauf mit viel Wasser verdünnt und etwa der vierte Teil der Schwefelsäure mit Natronlauge abgestumpft. Am anderen Morgen hatte sich die Hauptmenge des gebildeten Harzes abgeschieden. Die Flüssigkeit liess sich ziemlich gut filtrieren. Das Filtrat wurde nun sehr vorsichtig mit Natronlauge übersättigt, wodurch sich die Flüssigkeit in einen Krystallbrei verwandelte. Setzt man die Natronlauge zu rasch hinzu, so tritt sehr leicht eine ölige Ausscheidung ein. Die Krystalle wurden abfiltriert und in 60%igem Alkohol einige Stunden mit Tierkohle gekocht. Filtriert man alsdann und verdampft den Alkohol ein wenig, so scheidet sich nach dem Erkalten ein Gemisch von m-Nitrochinolin und Phenantrolin ab, welches manchmal noch etwas Oxyphenantrolin enthält. Um letzteres zu entfernen, behandelt man die Krystalle mit verdünnter Natronlauge, worin es in Lösung geht.

Phenantrolin und m-Nitrochinolin werden durch die Löslichkeit des ersteren in kaltem Petroläther getrennt, womit man die Krystalle einige Male auszieht. Zuletzt kocht man das zurückbleibende m-Nitrochinolin in verdünnter alkoholischer Lösung noch einige Zeit mit Tierkohle und erhält es alsdann nach dem Erkalten dieser Lösung in weissen, glänzenden Nädelchen oder Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 133° C liegt. Dieses m-Nitrochinolin, welches in seinen Eigenschaften mit dem von Ad. Claus und Stiebel dargestellten vollständig übereinstimmt, wurde in verdünnter alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure zu m-Amidochinolin reduziert. Das erhaltene Produkt zeigte den Schmelzpunkt 88—90° C, während Ad. Claus und Massau 188—190° C angeben.

Zur Controlle wurde noch das Platindoppelsalz hergestellt. Dieses zeigte übereinstimmend mit Claus und Massau den Schmelzpunkt 225° C.

Bei wiederholter Darstellung des m-Amidochinolins wurde jedesmal, trotz genauer Einhaltung der von Claus und Massau angegebenen Vorschrift, ein Präparat vom Schmelzpunkt 88—90° C erhalten. Eine gütigst von Herrn Professor Dr. Gattermann in Freiburg i. Br. aus dem dortigen chemischen Institute übersandte Probe des Originalpräparates von Ad. Claus und Massau zeigte überhaupt keinen deutlich-feststellbaren Schmelzpunkt. Wegen der sehr geringen Menge (etwa 0,05 g) war es leider nicht möglich, weitere Versuche mit demselben anzustellen.

Eine vollständige Analyse der von mir erhaltenen Substanz ergab folgende Resultate:

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1992 g Substanz gaben 0,5468 g CO_2 und 0,1058 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 75,00 %	74,86 %
H = 5,55 „	5,90 „

Stickstoffbestimmung:

0,1849 g Substanz gaben bei 21° C und 754 mm Barometerstand 31 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 19,4 %	18,93 %[1]

m-Acetamidochinolin.

$$C_9H_6N-N\begin{matrix}H\\ CO.CH_3\end{matrix}$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde m-Amidochinolin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde am Rückflusskühler bis zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnte ich die Flüssigkeit vorsichtig mit Wasser und fügte unter Abkühlung langsam Ammoniaklösung bis zur Neutralisation hinzu. Die Acetylverbindung schied sich hierdurch in weissgelblichen Flocken aus, die zwei- bis dreimal aus heissem Wasser umkrystallisiert wurden. Das m-Acetamidochinolin krystallisiert aus heissem Wasser in schönen weissen Nadeln, die bei 168° C schmelzen. Es ist leicht löslich in kaltem Wasser und Aether. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird die Acetylgruppe abgespalten.

[1]) Ad. Claus und Massau fanden ebenfalls zu wenig Stickstoff und erklärten dies durch Bildung stickstoffhaltiger Kohle.

Das m-Acetamidochinolin hat noch stark basische Eigenschaften und liefert gut krystallisierende Salze.

Analysen:

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1312 g Substanz gaben 0,3420 g CO_2 und 0,0656 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 70,96 %	71,09 %
H = 5,37 „	5,55 „

Stickstoffbestimmung:

0,1276 g Substanz gaben bei 18° C und 748 mm Barometerstand 17 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 15,05 %	15,14 %.

Salzsaures m-Acetamidochinolin.

$$C_9H_6N.N\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ CO\,CH_3\end{matrix},HCl.$$

Eine alkoholische Lösung von m-Acetamidochinolin wurde mit der molekularen Menge Salzsäure versetzt, worauf sich in kurzer Zeit das salzsaure Salz in weissen Nädelchen abschied. Dieselben wurden abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Man kann sie umkrystallisieren, wenn man die wässerige Lösung mit Alkohol versetzt. Dieselben sind in Alkohol sehr schwer löslich, leicht dagegen in Wasser. Die wässerige Lösung ist farblos und wird bei längerem Kochen gelb, indem sich das Salz zersetzt unter Bildung von salzsaurem m-Amidochinolin.

Analyse:

Chlorbestimmung:

0,1916 g Substanz gaben 0,1220 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 15,95 %	15,75 %.

Besonders schön krystallisiert das salicylsaure Salz.

Salicylsaures m-Acetamidochinolin.

$$C_9H_6N.N<\begin{matrix}H\\CO\,CH_3\end{matrix},C_6H_4<\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}$$

Molekulare Mengen m-Acetamidochinolin und Salicylsäure werden in Alkohol gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Die zurückbleibende Krystallmasse krystallisiert man dreimal aus heissem Wasser um. Das Salz stellt aldann weisse, seidenglänzende Nadeln dar, die bei 176° C. schmelzen. Sie sind in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich.

Analyse:

Stickstoffbestimmung:

0,1066 g Substanz gaben bei 23° C. und 744 mm Barometerstand 8,4 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,64 %	8,67 %

Jodmethylat des m-Acetamidochinolins.

$$C_9H_6N.N<\begin{matrix}H\\CO\,CH_3\end{matrix},J\,CH_3$$

Es bildet sich durch Erhitzen von m-Acetamidochinolin mit überschüssigem Jodmethyl in methylalko-

holischer Lösung während 2—3 Stunden auf 100° C im Druckrohr. Nach dem Erkalten schied sich das Jodmethylat aus der alkoholischen Lösung ab und wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert. Es stellt hellgelbe glänzende Nadeln dar, die in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heissem Wasser leicht löslich sind.

Analyse:

Jodbestimmung:

0,4646 g Substanz gaben 0,3316 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 38,72 %	38,54 %

m-Benzoylamidochinolin.

$$C_9H_6N.N\begin{matrix}H\\ CO.C_6H_5\end{matrix}$$

Zu der ätherischen Lösung des m-Amidochinolins wurde nach und nach die berechnete Menge Benzoylchlorid nebst einer entsprechenden Menge verdünnter Natronlauge hinzugesetzt und die ganze Flüssigkeit kräftig durchgeschüttelt. Das m-Benzoylamidochinolin schied sich hierbei als rötlich-gelbe, krystallinische Masse an der Wand des Gefässes ab. Nach dreimaligem Umkrystallisieren bildet dasselbe zarte, gelblich-weisse Nädelchen, die bei 191° C schmelzen. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser.

Analyse:

Stickstoffbestimmung:

0,1099 g Substanz gaben bei 21° C und 753 mm Barometerstand 11 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,29 %	11,28 %.

Das m-Benzoylamidochinolin bildet, wie die Acetylverbindung, gut krystallisierende Salze, welche sich ebenso erhalten lassen, wie deren Salze.

m-Chinolylhydrazin.

$C_9H_6N—NH—NH_2$.

Das m-Amidochinolin wurde in der gewöhnlichen Weise diazotiert und alsdann die berechnete Menge Zinnchlorür, in starker Salzsäure gelöst, unter guter Eiskühlung hinzugefügt. Das Zinndoppelsalz des Hydrazins fiel hierdurch als dicker, dunkelgelber Niederschlag aus, der abfiltriert und mit starker Salzsäure gewaschen wurde. Löst man dieses Doppelsalz nun in viel Wasser uud leitet während einiger Stunden einen starken Strom von Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit, so wird das Zinn ausgefällt, und die Lösung enthält salzsaures m-Chinolylhydrazin. Vom Schwefelzinn wird abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Es hinterbleibt eine hellbraune Krystallmasse, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich ist. Zur Reinigung behandelt man selbige zuerst mit wenig kaltem, absolutem Alkohol, wodurch die dunkelen harzigen Verunreinigungen entfernt werden. Löst man nun die Masse in möglichst wenig Wasser, verdünnt mit viel Alkohol und setzt langsam Aether bis zur beginnenden Trübung zu, so scheidet sich in kurzer Zeit das salzsaure m-Chinolylhydrazin in schönen gelben Nadeln ab. Eine Chlor- und Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel:

$C_9H_6N—NH—NH_2, 2\,HCl$.

Analysen:

Stickstoffbestimmung:

0,1088 g Substanz gaben bei 23° C und 752 mm Barometerstand 17,7 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 18,10 %	18,13 %

Chlorbestimmung:

0,1682 g Substanz gaben 0,2084 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 30,6 %	30,64 %.

Das freie Hydrazin konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Auf Zusatz von Ammoniak, Sodalösung oder Natronlauge zur wässerigen Lösung des salzsauren Salzes fiel ein flockiger Niederschlag aus, der sich sehr schnell dunkel färbte und verharzte, wobei ein intensiver Geruch nach Chinolin auftrat. In schönen Krystallen wurde dagegen das Benzaldehyd-m-Chinolylhydrazon erhalten, welches sich auch als sehr beständig erwies.

Benzaldehyd-m-Chinolylhydrazon.

$C_9H_6N-NH-N=CH.C_6H_5$.

Versetzt man die wässerige Lösung des m-Chinolylhydrazins mit der nötigen Menge Natriumacetat und fügt die erforderliche Menge Benzaldehyd hinzu, so tritt eine Trübung ein, und es scheidet sich beim Schütteln ein dunkelgelbes Pulver ab. Dieses Benzaldehyd-m-Chinolylhydrazon ist in Wasser schwer löslich und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln, die bei 182° C schmelzen.

Analyse:

Stickstoffbestimmung:

0,1052 g Substanz gaben bei 25° C und 755 mm Barometerstand 16,2 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 17,00 %	17,06 %.

m-Diazoamidochinolin.

$C_6H_5N=N-NHC_9H_6N$.

Diazobenzolchlorid wurde unter guter Eiskühlung mit der berechneten Menge m-Amidochinolin in alkoholischer Lösung versetzt und einige Stunden stehen gelassen. Alsdann giebt man zu der Flüssigkeit nach und nach Aether, wobei man die ersten dunkelgefärbten Ausscheidungen entfernt. Das salzsaure Salz des m-Diazoamidochinolins scheidet sich langsam in gelbbräunlichen Nadeln ab, die man nochmals aus Alkohol unter Zusatz von Aether umkrystallisiert. Dieselben sind sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Analyse:

Chlorbestimmung:

0,1440 g Substanz gaben 0,0718 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5N=N-NH.C_9H_6N.HCl$	
Cl = 12,47 %	12,38 %.

Versetzt man die wässerige Lösung des salzsauren Salzes mit Natriumacetat, so entsteht zuerst eine Trübung Nach kurzer Zeit setzt sich die freie Base in Gestalt öliger Tropfen an der Glaswand fest. Die Flüssigkeit schüttelt man nun mit Aether, der die Base aufnimmt

Verdampft man den Aether und krystallisiert den Rückstand aus verdünntem Alkohol um, so erhält man schöne, glänzende, dunkelrote Nädelchen, welche bei 172° C schmelzen. Dieselben sind in Alkohol und Aether leicht löslich, unlöslich in Wasser.

Analyse:

Stickstoffbestimmung:

0,1126 g Substanz gaben bei 25° C und 752 mm Barometerstand 23 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 22,58 %	22,53 %.

m-Dichinolylharnstoff.

$$CO<\begin{matrix}NH.C_9H_6N\\NH.C_9H_6N\end{matrix}$$

Dieser Harnstoff wurde ganz analog dem p-Dichinolylharnstoff aus Phosgen und m-Amidochinolin in ätherischer Lösung erhalten. Er krystallisiert aus verdünntem Alkohol mit einem Molekül Krystallwasser und bildet farblose Nädelchen, die leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser sind. Beim Trocknen auf 105° C verlieren diese ihr Krystallwasser und schmelzen alsdann bei 291° C.

Analysen:

Stickstoffbestimmung:

0,1338 g Substanz gaben bei 25° C und 750 mm Barometerstand 21,8 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 17,83 %	17,87 %.

Wasserbestimmung:

0,4284 g Substanz verloren beim Trocknen auf 105° C 0,0226 g an Gewicht = 5,27 % H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$CO<^{NH.C_9H_6N}_{NH.C_9H_6N} + H_2O$	
$H_2O = 5{,}42\ \%$	5,27 %

m.Chinolylphenylharnstoff.

$$CO<^{NH.C_6H_5}_{NH.C_9H_6N}$$

Diese Verbindung wurde aus Phenylisocyanat und m.Amidochinolin gewonnen. Sie bildet weisse Schüppchen oder Nädelchen, die ein Molekül Krystallwasser enthalten. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol und wurden aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die bei 105° C getrocknete wasserfreie Verbindung schmolz bei 204° C.

Analysen:

Stickstoffbestimmung:

0,1374 g Substanz gaben bei 21° C und 755 mm Barometerstand 19,6 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 15,96 %	16,13 %

Wasserbestimmung:

0,4978 g Substanz verloren beim Trocknen auf 105° C 0,0306 g an Gewicht = 6,14 % H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:

$$CO\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NH.C_9H_6N \end{cases} + H_2O$$

$H_2O = 6{,}40\ \%$	$6{,}14\ \%$.

Der m-Dichinolyl- wie auch der m-Chinolylphenylharnstoff bilden gut krystallisierende Salze, die denen der para-Reihe sehr ähnlich sind und gerade so gewonnen werden können. Sie zeichnen sich jedoch durch eine grössere Löslichkeit in Alkohol aus.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis angefertigt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für die freundliche Unterstützung auch an dieser Stelle meinen tiefgefühlten, ergebensten Dank auszusprechen.